

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-126731

(43)Date of publication of application : 11.05.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-246665

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 16.08.2000

(72)Inventor : SUEYOSHI TAKESHI
MORI SHOICHIRO

(30)Priority

Priority number : 11232259 Priority date : 19.08.1999 Priority country : JP

(54) POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL, AND THE LITHIUM SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for a lithium secondary cell and lithium secondary cell having superior cell performance at high temperature.

SOLUTION: A positive electrode material for a lithium secondary cell comprises (1) a lithium-manganese complex oxide, having a spinel crystal structure and substituting a position of Mn sites by another element, and (2) a compound substituting a portion Mn sites of a tetragonal system lithium-manganese complex oxide represented by $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ by another element other than Li element and/or a lithium-manganese oxide having a laminated structure.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-126731

(P2001-126731A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-246665(P2000-246665)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成12年8月16日(2000.8.16)	(72) 発明者	末吉 剛 神奈川県横浜市青葉区鶴田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平11-232259	(72) 発明者	森 彰一郎 神奈川県横浜市青葉区鶴田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32) 優先日	平成11年8月19日(1999.8.19)	(74) 代理人	100103967 弁理士 長谷川 曉司
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料及びリチウム二次電池用正極、並びにリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温下での電池特性の優れたリチウム二次電池用の材料及びリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 (1) スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $Li_xMn_2O_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および/または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) スピネル結晶構造を有し、Mn サイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $\text{Li}_i\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトの一部が Li 以外の他元素で置換された化合物および/または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 2】 (1) スピネル結晶構造を有し、Mn サイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) 層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 3】 (1) スピネル結晶構造を有し、Mn サイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $\text{Li}_i\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトの一部が Li 以外の他元素で置換された化合物とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 4】 スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトを置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr かなる群から選ばれた 1 以上の他元素であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 5】 スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトを置換する他元素が、Al、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Mg、Ga かなる群から選ばれた 1 以上の他元素であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 6】 スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトを置換する他元素が、Al、Li、Mg かなる群から選ばれた 1 以上の他元素であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 7】 スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトを置換する他元素の加重平均係数が、3.5 未満であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 8】 スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトの他元素による置換割合が、Mn の 1～30 モル% 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 9】 層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトの一部が他元素で置換されていることを特徴とする請求項 1、2、4～8 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 10】 層状構造を有するリチウムマンガン複

合酸化物の Mn サイトの一部が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pb かなる群から選ばれた 1 以上の他元素で置換されていることを特徴とする請求項 1、2、4～8 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 11】 層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトの一部が、加重平均係数が、3.5 未満である他元素により置換されていることを特徴とする請求項 1、2、4～10 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 12】 $\text{Li}_i\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトの一部を置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pb かなる群から選ばれた 1 以上の他元素であることを特徴とする請求項 1、3～11 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 13】 $\text{Li}_i\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトを置換する他元素の加重平均係数が、3.5 未満であることを特徴とする請求項 1、3～12 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 14】 (1) スピネル結晶構造を有し、Mn サイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $\text{Li}_i\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトの一部が Li 以外の他元素で置換された化合物および/または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物との量比が、重量比で 10:90～98:2 であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 15】 (1) スピネル結晶構造を有し、Mn サイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $\text{Li}_i\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の Mn サイトの一部が Li 以外の他元素で置換された化合物および/または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物との量比が、重量比で 50:50～95:5 であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 16】 請求項 1～15 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を活性物質として含有するリチウム二次電池用正極。

【請求項 17】 請求項 1～15 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を活性物質として含有するリチウム二次電池用正極、炭素材料を活性物質として含有する負極、及び電解質層かなることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用正極材料及びリチウム二次電池用正極、並びにリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電子機器の小型化、軽量化に伴い、その電源として高出力、高エネルギー密度である二次電池が求められている。特にリチウム二次電池は上記の要件を満たすため、さかんに開発が行われている。リチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム複合酸化物が提案され、研究が盛んに行われている。その中でもリチウムとマンガンとを主成分とする複合酸化物（以下、「リチウムマンガン複合酸化物」と表記することとする）は、MnがCoやNiと比較して増減量が大きく安価であることから注目を集めている。

【0003】リチウムマンガン複合酸化物を用いた活物質の改良として各種の検討が行われている。特開平8-7883号公報には、初充電時に負極活物質に不可逆的に取り込まれるLiを補うことにより容量の低下を抑制するため、スピネル結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物（ LiMn_2O_4 ）と、 LiMn_2O_4 より単位重量当たりの容量が大きい層状構造を持つリチウムマンガン複合酸化物（ LiMnO_2 ）の混合物を正極活物質として使用することが記載されている。

【0004】特開平9-306475号公報には、初充電時に不可逆的に取り込まれるLiを補うことにより容量の低下を抑制するため、スピネル結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物（ LiMn_2O_4 ）と $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物（以下、正方晶型リチウムマンガン複合酸化物と表記）からなる正極活物質が記載されている。

【0005】特開平10-149828号公報には、初充電時の負極におけるリチウムイオンのトラップの問題を解消し、サイクル劣化を低減するため、スピネル結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物（ $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $0 < x < 0.2$ ）と、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶型リチウムマンガン複合酸化物からなる正極活物質が記載されている。

【0006】しかしながら、上記のいずれの方法も未だに満足いくものではなく、高温条件下での容量低下が著しいという問題点がある。スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた場合には、高温条件下での放電サイクル及び保存に伴う容量低下が大きいという問題があるため、特に高温環境下において使用される用途で問題がある。層状構造のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた場合にも、この活物質が放電電を繰り返すことによりスピネル構造への転移が進行するため、同様の問題が生じる。

【0007】高温での性能低下の原因として、放電電に

伴う結晶構造の不安定化、リチウムマンガン複合酸化物からのMnの溶出などが考えられている。また、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶型リチウムマンガン複合酸化物は、従来、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、 LiLi を含有するアセトニトリル溶液中で還流して製造する方法や、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極、 Li 金属を負極として電池を作成し、電気化学的に放電させる方法、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を、 n -ブチルリチウムを含有するヘキサン溶液中で還流し $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ を得る方法等しか知られておらず、これらの方法は工業的に不利な製造方法であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の高温での性能低下（高温条件下での放電サイクル及び保存に伴う容量低下）を抑制し、高温下での電池特性の優れたリチウム二次電池用の材料及びリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、（1）スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、（2） $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および/または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を組み合わせて、高温下での電池性能を格段に向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。また、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物を工業的に有利な方法で製造できることを見出し、（1）スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、（2） $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物との組み合わせは工業的に有利であることも見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち本発明の第1の要旨は、（1）スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、（2） $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および/または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料に存する。

【0011】本発明の第2の要旨は、（1）スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、（2）層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物とを含むことを特徴とす

るリチウム二次電池用正極材料に存する。本発明の第3の要旨は、(1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料に存する。

【0012】本発明の第4の要旨は、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zrからなる群から選ばれた1以上の他元素であることを特徴とする上記第1～3のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

【0013】本発明の第5の要旨は、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素が、Al、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Mg、Gaからなる群から選ばれた1以上の他元素であることを特徴とする上記第1～3のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料。本発明の第6の要旨は、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素が、Al、Li、Mgからなる群から選ばれた1以上の他元素であることを特徴とする上記第1～3のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【0014】本発明の第7の要旨は、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素の加重平均価数が、3.5未満であることを特徴とする上記第1～6のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。本発明の第8の要旨は、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの他元素による置換割合が、Mnの1～30モル％以下であることを特徴とする上記第1～7のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【0015】本発明の第9の要旨は、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部が他元素で置換されていることを特徴とする上記第1、2、4～8のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。本発明の第10の要旨は、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pbからなる群から選ばれた1以上の他元素で置換されていることを特徴とする上記第1、2、4～8のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

【0016】本発明の第11の要旨は、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部が、加重平均価数が、3.5未満である他元素により置換されていることを特徴とする上記第1、2、4～10の要

旨のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。本発明の第12の要旨は、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部を置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pbからなる群から選ばれた1以上の他元素であることを特徴とする上記1、3～11の要旨のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

【0017】本発明の第13の要旨は、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素の加重平均価数が、3.5未満であることを特徴とする上記第1、3～12の要旨のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。本発明の第14の要旨は、(1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および/または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物との量比が、重量比で10:90～98:2であることを特徴とする上記第1～13の要旨のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

【0018】本発明の第15の要旨は、(1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および/または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物との量比が、重量比で50:50～95:5であることを特徴とする上記第1～14の要旨のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

【0019】本発明の第16の要旨は、上記第1～15のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料を活性物質として含有するリチウム二次電池用正極に存する。本発明の第17の要旨は、上記第1～15のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料を活性物質として含有するリチウム二次電池用正極、炭素材料を活性物質として含有する負極、及び電解質層からなることを特徴とするリチウム二次電池に存する。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明におけるリチウムマンガン複合酸化物とは、リチウムとマンガンとを主成分とする複合酸化物である。スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表され、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は LiMnO_2 で表され、正方晶系リチウムマンガン複合酸化物は $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表されるが、少量の酸素欠損、不定比性を持っていてもよい。なお本発明において、リチウムマンガン複合酸化物

(スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、 $\text{Li}_i\text{Mn}_{1-i}\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物)は活物質として用いられている。なお、本発明において活物質とは該電池の起電反応のもとになる主要物質であり、Liイオンを吸蔵・放出できる物質を意味する。

【0021】本発明において、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(以下「スピネル型リチウムマンガン複合酸化物」ということがある)はMnサイトの一部が他元素で置換されていることを必須とする。Mnサイトを置換する他元素(以下、置換元素と表記する)としては特に制限はないが、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等の金属元素が挙げられ、好ましくはAl、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Mg、Gaであり、特に好ましくはAl、Li、Mgである。なお、Mnサイトは2種以上の他元素で置換されていてもよく、Liで置換されている場合は、更にLi以外の他元素で置換されているものが好ましい。また、置換元素は、組成を加味した加重平均で算出した平均価数(以下、加重平均価数と表記する)が、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物について3、5未満であるものが好ましい。平均価数が大きすぎると、充電に伴う結晶構造の劣化が大きくなり、高温でのMn溶出が進行しやすいという問題が生じる。なお、平均価数は下記式にて定められる。

【0022】

【数1】 $(\sum_i (X_i \times n_i)) / \sum_i n_i$

X_i : 置換元素iの価数、 n_i : 置換元素iのモル分率
また、本発明における $\text{Li}_i\text{Mn}_{1-i}\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物はMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換されていることを必須とし、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物はMnサイトの一部が他元素で置換されていてもよい。 $\text{Li}_i\text{Mn}_{1-i}\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換されている化合物は後述する工業的に有利な方法により製造することができ、無置換の正方晶系リチウムマンガン複合酸化物よりも有利である。置換元素の加重平均価数は、3、5未満であることが好ましい。加重平均価数が大きすぎると、充電に伴いスピネル型への転移、ひいてはMn溶出が進行しやすい。置換元素として特に制限はないが、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pb等の金属元素が挙げられ、好ましくはAl、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Gaであり、特に好ましくはAl、Cr、Fe、Li、Co、Niである。なお、Mnサイトは2種以上の他元素で置換されていてもよく、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は、Liで

置換されている場合は、更にLi以外の他元素で置換されているものが好ましく、正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の場合は、LiとLi以外の他元素で置換されているものが好ましい。

【0023】また、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部を置換している他元素と、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物または $\text{Li}_i\text{Mn}_{1-i}\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部を置換している他元素とは、同一であっても異なってもよい。スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の置換元素による置換割合は、通常Mnの30モル%以下であり、好ましくは20モル%以下であり、通常1モル%以上、好ましくは3モル%以上である。置換割合が少なすぎるとその高温サイクルの改善効果が充分でない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

【0024】置換元素による置換割合は、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の場合、通常Mnの70モル%以下であり、好ましくは60モル%以下、より好ましくは30モル%以下である。置換割合が多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。置換元素による置換割合は、 $\text{Li}_i\text{Mn}_{1-i}\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の場合、通常Mnの30モル%以下であり、好ましくは20モル%以下であり、通常1モル%以上、好ましくは3モル%以上である。置換割合が少なすぎるとその高温サイクルの改善効果が充分でない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

【0025】また、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、 $\text{Li}_i\text{Mn}_{1-i}\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物とも酸素サイトの一部が酸素やハロゲン元素で置換されていてもよい。更に、酸素量に多少の不定性があってもよい。

(1) スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、
(2) $\text{Li}_i\text{Mn}_{1-i}\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および/または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物との複合の形態には特に制限はなく、物理的な混合とすることでも、一方の粒子表面に他方の粒子の被膜を形成させてもよい。

【0026】本発明のリチウム二次電池用正極材料は正極の活物質として用いられるが、(1) スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $\text{Li}_i\text{Mn}_{1-i}\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および/または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物

との配合比は、重量比で10:90~98:2、好ましくは20:80~97:3、さらに好ましくは30:70~95:5、最も好ましくは50:50~95:5である。なお、本発明においては(1)と(2)の総量を主成分とするが、さらに他の成分を含有してもよい。

【0027】Mnサイトの一部が他元素で置換されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、従来公知の各種の方法にて製造することができ、例えば、リチウム、マンガ、置換元素を含有する出発原料を混合後、酸素存在下で焼成・冷却することによって製造することができる。上記製造方法において置換元素を含有する出発原料用いずMnサイトが置換されていないリチウムマンガン複合酸化物を製造し、該リチウムマンガン複合酸化物を、置換金属元素を含有する出発原料の水溶液、溶融塩あるいは蒸気中で反応させた後、必要に応じて置換元素をリチウムマンガン複合酸化物粒子内に拡散させるため、再度加熱処理を行うことによりMnサイトを置換元素で置換してもよい。

【0028】出発原料として用いられるリチウム化合物としては、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiOH 、 Li_2O 、 H_2O 、 LiCl 、 LiI 、 CH_3COOLi 、 Li_2O 、ジカルボン酸 Li 、脂肪酸 Li 、アルキルリチウム等が挙げられる。出発原料として用いられるマンガ化合物としては、 Mn_2O_3 、 MnO_2 等のマンガ酸化物、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、ジカルボン酸マンガ、脂肪酸マンガ等のマンガ塩、オキシ水酸化物等が挙げられる。 Mn_2O_3 として、 MnCO_3 や MnO_2 などの化合物を熱処理して作製したものを用いてもよい。

【0029】置換元素の化合物としては、酸化物、水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、ジカルボン酸塩、脂肪酸塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらの出発原料は、通常湿式混合、乾式混合、ボールミル粉砕、共沈等の方法によって混合される。混合の前後、および混合中において粉砕の工程を加えてもよい。

【0030】スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の焼成・冷却の方法としては、例えば、仮焼後600~900℃程度の温度で酸素雰囲気下で本焼を行い、次いで500℃以下程度まで10℃/min以下の速度で徐冷する方法や、仮焼後600~900℃程度の温度で空気又は酸素雰囲気下で本焼し、次いで400℃程度の温度で酸素雰囲気下アニールする方法を挙げることができる。焼成・冷却の条件については、USP 5866279のカラム3L54~カラム4のL21に記載の条件(但しかラム3L62の「600~850℃」の部分)は、本発明においては「600~900℃」とする)に従えばよい。

【0031】本発明で用いるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の比表面積は、通常0.01 m^2/g 以上、好ましくは0.3 m^2/g 以上、より好ましくは0.5 m^2/g 以上であり、また通常10 m^2/g 以下、

好ましくは1.5 m^2/g 以下、より好ましくは1.0 m^2/g 以下である。比表面積が小さすぎるとレート特性の低下、容量の低下を招き、大きすぎると電解液等と好ましくない反応を引き起こし、サイクル特性を低下させることがある。比表面積の測定はBET法に従う。

【0032】本発明で用いるリチウム遷移金属酸化物の平均粒径は、通常0.1 μm 以上、好ましくは0.2 μm 以上、さらに好ましくは0.3 μm 以上、最も好ましくは0.5 μm 以上であり、通常300 μm 以下、好ましくは100 μm 以下、さらに好ましくは50 μm 以下、最も好ましくは20 μm 以下である。平均粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりする場合があり、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

【0033】六方晶系、斜方晶系、単斜晶系に属し層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は、従来公知の各種の方法にて製造することもできる。六方晶系のリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、 $\gamma\text{-MnOOH}$ と LiOH の水溶液とを水熱法で反応させることにより得られる。反応条件としては、300 MPa 下150℃5日間という報告例がある。(特開平10-3921号公報)斜方晶系のリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、 $\gamma\text{-MnOOH}$ と LiOH と H_2O を溶解混合した後、1000 bar で1inchのペレットにプレスし、Ni foilでラップして Ar 流通下300~450℃で焼成することにより得ることができる。(J. Electrochem. Soc. 149, 3396 (1993))単斜晶系のリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、 NaMnO_2 の合成及びそのイオン交換により合成することができることが知られている(Nature 381, 499 (1996))。 NaMnO_2 は Na_2CO_3 と Mn_2O_3 の固相反応により得ることができ(700~730℃ 18~72 hr under Ar flow)、イオン交換は LiBr の $n\text{-ヘキサノール}$ 溶液中で還流することにより行うことができる。

【0034】六方晶系、斜方晶系、単斜晶系に属し層状構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物は、従来公知の各種の方法にて製造することができ、例えばリチウム、マンガ、他元素(置換元素)を含有する出発原料を混合後、不活性ガス雰囲気下で焼成・冷却することによって製造することができ、水熱条件下で製造することもできる。還元ガス流通下および還元剤存在下での焼成・冷却によって製造することもできる。スピネル型リチウムマンガン複合酸化物とアルキルリチウムを含有する有機溶媒を加熱して製造することもできる。

【0035】また、六方晶系、斜方晶系、単斜晶系に属し層状構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物は、Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガ酸化物とリチウム化合物とを焼成することにより製造する方法こともできる。原

料としてのMnサイトの一部を他元素で置換したマンガン酸化物は、Mnの価数が3価である化合物が好ましく、マンガン酸化物としては、例えば、 Mn_2O_3 やThe American Mineralogist Vol. 50 (1965) 1296頁に記載の γ - Mn_2O_3 を挙げることができる。なお、これらの化合物における水の水分が付随しても良いが、付随量が多いと焼成後の収量が減少するため少ない方が望ましい。

【0036】他元素（置換元素）としてはAl、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo及びPdの中から選択される少なくとも一種の金属元素が挙げられ、好ましくは、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Mg、Cu、Znが挙げられる。これらの他元素化合物としては特に制限されず、各種の酸化物、水酸化物、無機酸塩、炭酸塩、有機酸塩、アンモニウム塩を適宜用いることができる。

【0037】Mnサイトの一部が上記他元素で置換されたマンガン酸化物の製造法として特に制限はないが、該酸化物において他元素が均一に分布していることが望ましい。この様な他元素が均一に分布したマンガン酸化物は、例えば、以下の①～④の各工程を行うことにより製造することができる。これらの工程は、互いに分離して行ってもよいが、一部を重複して行ってもよい。

(イ) Mnを含有する少なくとも一種の化合物と、少なくとも一種の他元素化合物とを水、有機溶媒またはそれらの混合物中に溶解或いは懸濁させる工程

(ロ) 工程(イ)で生成した溶液又は懸濁液のpH濃度を増加させることにより共沈化合物を生成させる工程

(ハ) 上記共沈化合物を分離、乾燥し、酸素存在下で焼成する工程

(イ)の工程におけるMnを含有する少なくとも一種の化合物と、少なくとも一種の他元素化合物とは特に限定されないが、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩、酢酸塩やシュウ酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酸化物などが挙げられる。これらの化合物をそのまま用いてもよく、ゾル状にして用いてもよい。他元素のモル数、Mnと他元素（置換元素）のモル数との総和に占める割合は、0.005以上0.5以下、好ましくは0.01以上0.4以下である。溶液或いは懸濁液中におけるMnおよび他元素（置換元素）の総和の濃度は、0.01～10mol/l、好ましくは0.02～5mol/lである。この工程では、溶液もしくは懸濁液を攪拌することが望ましい。液温に特に制限はなく、途中で温度を変更してもよい。

【0038】(ロ)の工程において、工程(イ)で生成した溶液又は懸濁液のpH濃度を増加させる方法として特に制限はないが、アルカリ金属の水酸化物およびその水溶液、アンモニウム水を加える方法が挙げられる。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどが挙げられる。pH濃度を増加させる

際、もしくはその前後に、過酸化水素、酸素といった酸化剤を加えてもよい。液温は特に制限されないが、酸化剤を加える際に適切な温度を達することができ、沈殿により生成した共沈化合物の粒子性状を制御するため、加熱してもよい。加熱温度としては、通常100℃以下、好ましくは90℃以下で、また、通常30℃以上の範囲で適宜選択される。この工程では、溶液もしくは懸濁液を攪拌することが望ましい。

【0039】(ハ)の工程で、工程(ロ)で生成した共沈化合物の分離には従来公知の各種の方法を用いることができ、例えば遠心濾過、減圧濾過、遠心分離、デカンテーションなどが挙げられる。何れの方法の場合にも分離した後、引き続いて得られたケーキを洗浄することが望ましく、洗浄液のpHはケーキが溶出ししないよう制御することが望ましい。ケーキの乾燥と焼成は独立に行ってもよいが、乾燥を焼成操作の一部として連続して行ってもよく、他方焼成のみを行ってもよい。共沈化合物の乾燥方法としては、例えば空気中で30～200℃において2～24時間加熱する方法が挙げられる。焼成温度は200～1200℃、好ましくは350～1100℃、更に好ましくは450～1000℃で行われる。上記の範囲外ではMn価数を3価に調整することが難しい。

【0040】焼成時間は1時間以上50時間以下が好ましい。上記の範囲以下では焼成の効果が十分発揮されず、上記の範囲以上では焼成の效果に差異を認めることが難しい。焼成雰囲気は酸素含有気体下、例えば空気中が望ましい。酸素を含有する気体を流通させてもよい。乾燥および焼成は連続式で行ってもよいし、バッチ式で行ってもよい。

【0041】Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物の他の製造法としては、Mn化合物および他元素化合物を乾式で混合、溶解した後、酸素存在下で焼成を行ってもよい。焼成は、上記(ハ)の工程と同様な条件下で行うことができる。本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造法においては、上記の製造法で得られたMnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物またはその水和物を、リチウム化合物と混合し不活性ガス下、焼成することにより層状構造のリチウムマンガン複合酸化物の生成を可能とする。

【0042】リチウム化合物としては、 Li_2CO_3 、 $LiNO_3$ 、等の無機酸塩、 $LiOH$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 等の水酸化物、 $LiCl$ 、 LiI 等のハロゲン化物、 Li_2O 等の酸化物、 CH_3COOLi 、ジカルボン酸 Li 、脂肪酸 Li 等の有機酸塩、ブチルリチウム等のアルキルリチウム等が挙げられる。上記マンガン酸化物とリチウム化合物の混合の方法としては、慣用的な混合方法が用いられ、例えば湿式混合および噴霧乾燥、乾式混合、ボールミル粉砕などが挙げられる。

【0043】上記マンガン酸化物とリチウム化合物との

混合物は不活性ガス中で焼成されるが、その際の不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられる。焼成温度は350℃以上1200℃以下、好ましくは500℃以上1000℃以下である。上記範囲以下ではLiが充分拡散せず、上記範囲以上ではLiの揮散が起る恐れがあり、いずれも好ましくない。焼成時間は1時間以上72時間以内、好ましくは2時間以上50時間以内である。上記範囲以下では焼成の効果が充分得られず、この範囲を越えて長時間焼成しても効果上の差異を認めることが難しい。

【0044】リチウム化合物とマンガン化合物の焼成による固相反応においては、スピンル型など様々な結晶構造のリチウムマンガン複合酸化物が生成しうるが、ここで対象とするのは、層状構造のリチウムマンガン複合酸化物である。マンガン化合物としてMnサイトの一部を他元素で置換したマンガン酸化物を用いることにより、リチウムとマンガンの各成分化合物を混合、焼成するという容易な操作方法により、しかもその焼成条件を適宜選択することによって、層状の結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を適宜選択的に製造することができる。例えば、焼成下の酸素濃度を1000ppm以下、好ましくは1000ppm以下となり、空気下での焼成を還元雰囲気下に変えて行うことによって、層状リチウムマンガン複合酸化物を製造することができる。

【0045】上記方法で得られる層状構造のリチウムマンガン複合酸化物の一次粒子の粒径は、0.01μm以上50μm以下、好ましくは0.02μm以上30μm以下である。粒径が上記範囲より小さいとリチウム二次電池の正極活物質として使用した場合電解液との副反応を誘引することがあり、また上記範囲を越えると活物質と電解液間のLiの拡散が阻害され、高電流密度での使用において問題が生じることがあるので好ましくない。一次粒子の形状に特に制限はない。二次粒子の粒径は、0.1μm以上100μm以下、好ましくは0.2μm以上60μm以下である。粒径が上記範囲より小さいと取り扱いが難しく、上記範囲を越えて大きすぎると塗布電極作成が困難となり好ましくない。二次粒子の形状に特に制限はない。比表面積は0.05m²/g以上100m²/g以下、好ましくは0.1m²/g以上50m²/g以下である。上記範囲未満では活物質と電解液間のLiの拡散が阻害され、上記範囲より大では電解液との副反応を誘引することがある。

【0046】Mnサイトの一部がLi以外他元素で置換された正方晶型リチウムマンガン複合酸化物は、Mn化合物、リチウム化合物、及び他の金属元素化合物を混合、焼結させる方法により製造することができる。他の製造方法としては、Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物、又はMnサイト及び/又はHサイトの一部が他元素で置換されたオキシ水酸化マンガン

と、リチウム化合物とを混合、焼結させることよりなる方法も採用することができる。

【0047】上記の他元素の化合物としては特に制限されず、各種の酸化物、水酸化物、無機酸塩、炭酸塩、有機酸塩、アンモニウム塩を適宜用いることができる。この他元素化合物をMn化合物及び/又はリチウム化合物と混合、焼結する場合には、炭酸塩、酸化物、水酸化物等が好ましく、Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物、又はMnサイト及び/又はHサイトの一部が他元素で置換されたオキシ水酸化マンガンとして使用する場合には、これら酸化物及びオキシ水酸化マンガンを調整するのに適した、硝酸塩、硫酸塩等の無機酸塩やシュウ酸塩等の有機酸塩などの溶媒に可溶性の塩類が好ましい。

【0048】リチウム化合物としては、Li₂CO₃、LiNO₃、等の無機酸塩、LiOH、LiOH・H₂O等の水酸化物、LiCl、LiI等のハロゲン化合物、Li₂O等の酸化物、CH₃COOLi、ジカルボン酸Li、脂肪酸Li等の有機酸塩、ブチルリチウム等のアルキルリチウム等が挙げられる。Mn化合物としては、マンガン酸化物、オキシ水酸化マンガンを用いることもできる。マンガン酸化物としては、Mnの価数が3価である化合物が好ましく、例えばMn₂O₃やThe American Mineralogist Vol. 50 (1965) 1296頁に記載のγ-Mn₂O₃を挙げることができる。なお、これらの化合物に若干の水分が付随しても良いが、付随量が多いと焼成後の収量が減少するため少ない方が望ましい。マンガン酸化物としてMnサイトの一部が上記他元素で置換されたマンガン酸化物を用いることもできる。オキシ水酸化マンガンとしては、Mnサイト及び/又はHサイトが上記他元素で置換されたものを用いることもできる。これらの他元素で置換されたマンガン酸化物またはオキシ水酸化マンガンとしては、複数の他元素で置換されたものを用いることが出来る。複数の他元素で置換されたマンガン酸化物等はそれらを製造する際、複数の他元素を同時に共沈等置換し得ないこともあるので、場合によりMnサイトの一部が上記の他元素で置換されたマンガン酸化物、リチウム化合物と共に他種の他元素を含む化合物を存在させ焼結してもよい。

【0049】Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物の製造法として特に制限はないが、該酸化物において他元素が均一に分布していることが望ましい。この様な他元素が均一に分布したマンガン酸化物は、例えば、以下の(1)〜(3)の各工程を行うことにより製造することができる。これらの工程は、互いに分離して行ってもよいが、一部を重複して行ってもよい。

(1) Mnを含有する少なくとも一種の化合物と、少なくとも一種の他元素化合物とを水、有機溶媒またはそ

これらの混合物中に溶解成し懸濁させる工程

(2) 工程(1)で生成した溶液又は懸濁液の OH^- 濃度を増加させることにより共沈化合物を生成させる工程、

(3) 上記共沈化合物を分離、乾燥し、酸素存在下で焼成する工程

上記(1)の工程におけるMnを含有する少なくとも一種の化合物と、少なくとも一種の他元素化合物は特に限定されないが、それぞれ硫酸塩、硫酸塩などの無機酸塩、酢酸塩やシュウ酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酸化物などが挙げられる。これらの化合物をそのまま用いてもよく、ゾル状にして用いてもよい。他元素のモル数、Mnと他元素のモル数の総和に占める割合は、0.005以上0.5以下、好ましくは0.01以上0.4以下である。溶液成しは懸濁液中におけるMnおよび他元素の総和の濃度は、0.01~1.0mol/l、好ましくは0.02~5.0mol/lである。この工程では、溶液もしくは懸濁液を攪拌することが望ましい。液温に特に制限はなく、途中で温度を変更してもよい。

【0050】上記(2)の工程において、工程(1)で生成した溶液又は懸濁液の OH^- 濃度を増加させる方法として特に制限はないが、アルカリ金属の水酸化物およびその水溶液、アンモニア水を加える方法が挙げられる。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどが挙げられる。 OH^- 濃度を増加させる際、もしくはその前後に、過酸化水素、酸素といった酸化剤を加えてもよい。液温は特に制限はないが、酸化剤を加える際に適切な温度を選ぶことができ、沈殿により生成した共沈化合物の粒子性状を制御するため、加熱してもよい。加熱温度としては、通常100℃以下、好ましくは90℃以下で、また、通常30℃以上の範囲で適宜選択される。この工程では、溶液もしくは懸濁液を攪拌することが望ましい。

【0051】上記(3)の工程で、工程(2)で生成した共沈化合物の分離には従来公知の各種の方法を用いることができ、例えば遠心分離、減圧過濾、過心分離、デカンテーションなどが挙げられる。分離した後、引き続いて得られたケーキを洗浄することが望ましく、洗浄液のpHはケーキが溶出しないう制御することが望ましい。ケーキの乾燥と焼成はそれぞれ独立に行ってもよいが、連続して行ってもよく、その場合乾燥は焼成操作の一部として行ってもよい。共沈化合物の乾燥方法としては、例えば空気下で30~200℃において2~24時間加熱する方法が挙げられる。

【0052】焼成温度は200~1200℃、好ましくは350~1100℃、更に好ましくは450~1000℃である。上記の範囲外ではMn価数を3価に調整することが難しい。焼成時間は1時間以上50時間以下が好ましい。この範囲以下では焼成の効果が十分発揮されず、他方この範囲以上に焼成してもその効果に有意な

差を認めることが難しい。焼成雰囲気は酸素含有気体下、例えば空気下が望ましい。酸素を含有する気体を流通させてもよい。乾燥および焼成は連続式で行ってもよいし、バッチ式で行ってもよい。

【0053】Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物の他製造法としては、Mn化合物および他元素化合物を乾式で混合、解砕した後、酸素存在下で焼成を行ってもよい。焼成は、上記(3)の工程と同様な条件下で行うことができる。Mnサイトが他元素で置換された正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の製造の際、Mn化合物、リチウム化合物、及び他元素化合物の混合の方法としては、慣用的な混合方法が用いられ、例えば、湿式混合および噴霧乾燥、乾式混合、ボールミル粉砕などが挙げられる。

【0054】焼結の方法としては不活性ガス雰囲気下での焼成が挙げられる。不活性ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられる。焼成温度は350℃以上1200℃以下、好ましくは500℃以上1000℃以下である。上記範囲以下ではLiが充分拡散せず、上記範囲以上ではLiの揮散が起きる恐れがあり、いずれも好ましくない。焼成時間は1時間以上72時間以内、好ましくは2時間以上50時間以内である。上記範囲以下では焼成の効果が充分得られず、この範囲を越えて長時間焼成しても効果上の差異を認めることが難しい。

【0055】リチウム化合物とマンガン化合物の焼成による固相反応においては、スピネル型と様々な結晶構造のリチウムマンガン複合酸化物が生成するが、正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の生成は困難とされていた。ところが、Mnサイトの一部を他元素で置換することにより、上記各成分化合物を混合、焼成するという容易な操作方法により、正方晶系のリチウムマンガン複合酸化物を得ることができるのである。

【0056】このMnサイトの一部が他元素で置換された正方晶系リチウムマンガン複合酸化物は、焼成条件を適宜選択することによって適宜選択的に製造することができる。例えば、焼成下の酸素濃度を1000ppm以下、好ましくは1000ppm以下となり、空気下での焼成を還元雰囲気下に変えて行うことによって製造することができる。

【0057】正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の一次粒子の粒径は、0.01μm以上50μm以下、好ましくは0.02μm以上30μm以下である。粒径が小さすぎるとリチウム二次電池の正極活物質として使用した場合電解液との副反応を誘引することがあり、また大きすぎると活物質と電解液間のLiの拡散が阻害され、高電流密度での使用において問題が生じることがあるので好ましくない。一次粒子の形状に特に制限はない。二次粒子の粒径は、0.1μm以上100μm以下、好ましくは0.2μm以上60μm以下である。粒径が小さすぎると取り扱いが難しく、大きすぎると塗布電極作成が困難と

なり好ましくない。二次粒子の形状に特に制限はない。比表面積は $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。上記範囲未満では活物質と電解液間の Li の拡散が阻害され、上記範囲より大では電解液との副反応を誘引することとなる。

【0058】本発明のリチウム二次電池用正極材料は、リチウム二次電池の正極の活物質として用いられるが、このような正極は、通常上記活物質、結着剤及び導電剤を含有する。結着剤(バインダー)としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM(エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体)、SBR(スチレン-ブタジエンゴム)、NBR(アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、フッ素ゴム等が挙げられる。また、導電剤としては、黒鉛の微粒子、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素の微粒子等が挙げられる。正極中における、活物質、結着剤及び導電剤の含有量は、それぞれ通常 $20\sim90$ 重量%、 $10\sim50$ 重量%、及び $1\sim20$ 重量%程度である。正極は、上記の材料を含むスラリーを塗布、乾燥することによって得ることができる。

【0059】正極は、負極及び電解質層と組み合わせてリチウム二次電池とされる。負極に使用される活物質としては、通常、この種のリチウム二次電池に用いられる材料がいずれも使用可能である。例えば、リチウムイオン電池の負極剤として好まれて使用されている炭素系材料を用いることができる。また、リチウム金属、Al、Si、Sn、Pb、In、Bi、Sb、Agなどのリチウム合金、Li金属に対し 2V 以下といった比較的低い電位においてリチウムを可逆的にドープ、脱ドープ可能な MoO_3 、 WO_3 、 TiS_2 、 TiO_2 などの遷移金属酸化物あるいは硫化物、さらにはアモルファスス複合酸化物やリチウム窒化物などを使用することができる。上記炭素系材料として、天然黒鉛、人造黒鉛、さらには石炭系および石油系コークス、ピッチ、フェノール樹脂などの樹脂組成物、各種セルロース類などを高温で炭化処理したものなどを使用することもできる。さらに、これらの炭素系材料を2種以上複合化したもの、あるいは上記の非炭素系材料と炭素系材料を2種以上複合化したものを使用することもできる。上記の負極活性物質の使用は特に限定されるものではないが、天然黒鉛系、人造黒鉛系、さらにはピッチ・コークスを原料とした非晶質炭素材料を単独あるいは複合化したものが、一般に用いられる。

【0060】負極は、通常上記活物質と結着剤(バインダー)と含有する。結着剤としては、正極と同様の材料を使用することができる。また、その製造も正極と同様の方法を採用することができる。電解質層は、通常電解質からなるイオン伝導体とセパレータとから構成される。

【0061】セパレータを使用する場合は、通常微多孔性の高分子フィルムが用いられ、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子よりなるものが用いられる。セパレータの化学的及び電気化学的安定性は重要な因子である。この点からポリオレフィン系高分子が好ましく、電池セパレータの目的の一つである自己閉塞温度の点からポリエチレン製であることが望ましい。

【0062】ポリエチレンセパレータの場合、高温形状維持性の点から超高分子量ポリエチレンであることが好ましく、その分子量の下限は、好ましくは 50 万、さらに好ましくは 100 万、最も好ましくは 150 万である。他方分子量の上限は、好ましくは 500 万、更に好ましくは 400 万、最も好ましくは 300 万である。分子量が小さすぎると閉塞性が高くなりすぎて高温での使用に問題が生じ、分子量が大きすぎると、流動性が低すぎて加熱された時セパレータの孔が閉塞しない場合がある。

【0063】また、本発明のリチウム二次電池におけるイオン伝導体には、例えば公知の有機電解液、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等を用いることができるが、中でも有機電解液が好ましい。有機電解液は、有機溶媒と溶質から構成される。有機溶媒としては特に限定されるものではないが、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等を使用することができる。これらの代表的なものを列挙すると、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、アープチロラクトン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1,2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0064】またこの溶媒に溶解させる溶質としては特に限定されるものではないが、従来公知のいずれかが使用でき、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 等のリチウム塩が挙げられ、これらのうち少なくとも1種以上を用いることができる。

【0065】高分子固体電解質を使用する場合にも、こ

の高分子に公知のものをを用いることができ、特にリチウムイオンに対するイオン導電性の高い高分子を使用することが好ましく、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン等が好ましく使用され、またこの高分子に対して上記の溶質と共に、上記の溶媒を加えてゲル状電解質として使用することも可能である。

【0066】無機固体電解質を使用する場合にも、この無機物に公知の結晶質、非晶質固体電解質を用いることができる。結晶質の固体電解質としては例えば、 Li_1I 、 Li_2N 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)$ 、(ただし $\text{M}=\text{Al}$ 、 Sc 、 Y 及び La からなる群から選ばれる少なくとも一種)、 $\text{Li}_{1-x}\text{RE}_x\text{TiO}_3$ 、(ただし $\text{RE}=\text{La}$ 、 Pr 、 Nd 及び Sm からなる群から選ばれる少なくとも一種)等が挙げられ、非晶質の固体電解質としては例えば、 $4.9\text{LiI} \cdot 34.1\text{Li}_2\text{O} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $33.3\text{Li}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ 等の酸化物ガラスや、 $0.45\text{LiI} \cdot 0.37\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.26\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $0.30\text{LiI} \cdot 0.42\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.28\text{SiS}_2$ 等の硫化物ガラス等が挙げられる。これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。

【0067】

【実施例】以下実施例によって本発明の方法をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

【高圧サイクル試験】高圧サイクル特性は、充放電電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電圧範囲が 4.2V から 3.0V の間で定電流充放電する充放電サイクル試験によって評価した。また、容量維持率は、次式で算出した。

【0068】容量維持率(%) = $\left[\frac{100(\text{1サイクルでの容量})}{\text{100(1サイクルにおける容量の最大値)}} \right] \times 100$

実施例1

(1) MnサイトがAlで置換されたスピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物($\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$)の製造
水酸化リチウム水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、三酸化ニマンガン(Mn_2O_3)、ペーマイト(AlOOH)を、 Li 、 Mn 、 Al の各々モル比($\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}$)が1.03:1.85:0.12となるような量で秤量し、良く混合し、 880°C で24時間焼成した。その粉末XRDの結果をJCPDSカード35-0782と比較した結果、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物であることが確認された。

【0069】(2) MnサイトがCrで置換された層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ の製造

硝酸マンガン(II)6水和物3.4g、硝酸クロム(III)9水和物5.3gを水350gに溶解させ、室温で空気を吹き込み攪拌を行いながら、この溶液に水酸化リチウム11.8gと過酸化水素2.45gを含有す

る水溶液を滴下させた後、 80°C で3時間保持し、その後冷却した。生成した沈殿物を含む液体を遠心分離、洗浄し、得られたケーキを空気で 60°C で3時間乾燥した後、空気で 800°C で24時間焼成を行った。この様に得られた粉末1.18gと水酸化リチウム一水和物0.66gを秤量($\text{Li}:\text{Mn}:\text{Cr}=1.05:0.9:0.1$)し、よく混合し、窒素気流下 900°C で10時間焼成した。焼成後の得られた粉末についてXRD測定した結果をJ. Electrochem. Soc. Vol. 145 (1998) L45に記載の結果と比較したところ、単斜晶系に属する層状リチウムマンガン複合酸化物であることが確認された。

【0070】(3) 正極材料および正極の作成
正極活物質として、上記(1)で製造したスピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物と上記(2)で製造した層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物とを重量比3:1で混合したのを用い、導電剤としてアセチレンブラックを、結着剤としてポリ4フッ化エチレン樹脂を用い、重量比で正極活物質:導電剤:結着剤=75:20:5の割合で混合して正極材料を作成した。次いで、正極合剤をシート状に成型して正極とした。

【0071】(4) 負極の製造

黒鉛と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比で90:10の割合で使用し、N-メチルピロリドンを溶媒としてペースト化し、これを厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させ、圧力 $0.5\text{t}/\text{cm}^2$ でプレス処理をすることにより負極を作成し、得られた塗布負極を直径 12mm φに打ち抜いた。

【0072】(5) 電池の作成

上記の正極及び負極を用い、電池を作成した。即ち正極の上にセパレーターとして多孔性ポリプロピレンフィルムを置き、その上に負極(直径 12mm 、厚さ 0.5mm のリチウム箔)を、ポリプロピレン製ガasketを付けた封口缶に圧着した。非水電解液として1モル/lの LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶液(50vol%:50vol%)を用い、これをセパレーター及び負極上加えた。その後、電池を封口してリチウム二次電池(ボタン形)とした。

【0073】実施例2

(1) Mnサイトが他元素で置換されていない層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(LiMnO_2)の製造

水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、オキシ水酸化マンガン(MnOOH)を、 Li 、 Mn のモル比($\text{Li}:\text{Mn}$)が1.05:2.00となるような量で秤量し、良く混合し、窒素気流下 900°C で10時間焼成した。その粉末XRDをJCPDSカード35-0749

と比較した結果、斜方晶に属する層状リチウムマンガ
ン複合酸化物であることがわかった。

【0074】(2)電池の作成

実施例1の(2)で得られたMnサイトがCrで置換さ
れた層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物(L
i_{1.05}Mn_{0.95}Cr_{0.05}O₂)の代わりに、上記で得られ
たMnサイトが他元素で置換されていない層状構造を有
するリチウムマンガ複合酸化物を用いた以外は実施例
1と同様にして電池を作成した。

【0075】比較例1

(1) Mnサイトが他元素で置換されていないスピネル
結晶構造を有するリチウムマンガ複合酸化物の製造
水酸化リチウム一水和物(LiOH・H₂O)、三酸化
ニマンガン(Mn₂O₃)を、Li、Mnの各々モル比
(Li:Mn)が1.04:1.96となるような量で
秤量し、良く混合し、800℃で24時間焼成した。得
られた粉末のXRDの結果とJCPsカード35-078
2との比較から、スピネル型リチウムマンガ複合酸
化物が得られたことがわかった。

【0076】(2)電池の製造

実施例1の(1)で得られたMnサイトがAlで置換さ
れたスピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合
酸化物(LiMn_{1.95}Al_{0.05}O₄)の代わり
に、上記で得られたMnサイトが他元素で置換されてい

表1: 50℃における1Cでの100サイクル容量維持率

	正極物質(1)	正極物質(2)	サイクル維持率
実施例1	スピネル置換有り	層状置換有り	94%
実施例2	スピネル置換有り	層状置換なし	94%
比較例1	スピネル置換なし	層状置換なし	80%
比較例2	スピネル置換有り	—	76%
比較例3	スピネル置換なし	—	72%

【0080】表1中、「スピネル置換有り」は「スピ
ネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換
されたリチウムマンガ複合酸化物」を表し、「スピ
ネル置換なし」は「Mnサイトが他元素で置換されてい
ないスピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合酸
化物」を表し、「層状置換有り」は「Mnサイトが他元素
で置換された層状構造を有するリチウムマンガ複合酸
化物」を表し、「層状置換なし」は「Mnサイトが他元
素で置換されていない層状構造を有するリチウムマン
ガ複合酸化物」を表し、「—」は該化合物を配合してい
ないことを表す。

【0081】比較例1は特開平8-7883号等で公知
の組み合わせであるが、比較例1に比べ、実施例1お
よび2は格段の効果を有している。これはMnサイトの一
部が他元素で置換されたスピネル結晶構造を有するリチ

＊ないスピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合
酸化物を用い、実施例1の(2)で得られたMnサイトが
Crで置換された層状構造を有するリチウムマンガ複
合酸化物(Li_{1.05}Mn_{0.95}Cr_{0.05}O₂)の代わりに、
上記で得られたMnサイトが他元素で置換されていない
層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物(LiMn
O₂)を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作成
した。

【0077】比較例2

10 実施例1の(1)で得られたMnサイトがAlで置換さ
れたスピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合
酸化物(LiMn_{1.95}Al_{0.05}O₄)のみを正極
活物質として用いた(実施例1の(2)で得られたMn
サイトがCrで置換された層状構造を有するリチウム
マンガ複合酸化物(Li_{1.05}Mn_{0.95}Cr_{0.05}O₂)を混
合しなかった)以外は実施例1と同様にして電池を作成
した。

【0078】比較例3

比較例1の(1)で得られたMnサイトが他元素で置換
されていないスピネル結晶構造を有するリチウムマン
ガ複合酸化物のみを正極活物質として用いた以外は実
施例1と同様にして電池を作成した。

【0079】

【表1】

ウムマンガ複合酸化物と層状構造を有するリチウム
マンガ複合酸化物の組み合わせによる相乗効果によるの
ものである。実際、スピネル結晶構造を有するリチウム
マンガ複合酸化物のMnサイトの他元素による置換の
有無だけの効果の差は比較例2と3のサイクル維持率の
差に出ている通りであるが、これに比べ実施例2と比較
例1ではサイクル維持率に格段の差がある。

【0082】実施例3

(1) MnサイトがNiで置換された正方晶系リチウム
マンガ複合酸化物(Li_{2.05}Mn_{1.95}Ni_{0.05}O₄)
の製造オキシ水酸化マンガ7.92g、水酸化ニッケ
ル(II)0.93g、水酸化リチウム一水和物4.41
gを秤量[Li:Mn:Ni=1.05:0.95:0.1]し、混合、解砕した後、窒素気流下900℃で10
時間焼成を行った。焼成後の得られた粉末につき、その

XRD測定の結果をJCPDSカード38-0299記載の結果と対比したところ、置換正方晶系リチウムマンガ複合酸化物であることが確認された。

【0083】(2)電池の製造

実施例1の(2)で得られたMnサイトがCrで置換された層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物(Li_{1.01}Mn_{0.9}Cr_{0.1}O₄)の代わりに、上記で得られたMnサイトがNiで置換された正方晶系リチウムマンガ複合酸化物(Li_{1.03}Mn_{1.75}Ni_{0.25}O₄)を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作成した。

【0084】実施例4

(1) MnサイトがCoで置換された正方晶系リチウムマンガ複合酸化物(Li_{1.05}Mn_{1.75}Co_{0.25}O₄)の製造

硝酸マンガ(II)6水和物3.4g、硝酸コバルト

(II)6水和物3.9gを水350gに溶解させ、室温で空気を吹き込み攪拌を行いながら、この溶液に水酸化リチウム11.1gを含有する水溶液を滴下させた。生成した混合物を速に濾過、洗浄し、得られたケーキを空

※ 気下60℃で3時間乾燥した後、空気下800℃で24時間焼成を行った。この様にして得られた粉末1.19gと水酸化リチウム-水和物0.66gを秤量(Li:Mn:Co=1.05:0.9:0.1)し、よく混合し、窒素気流下900℃で10時間焼成した。焼成後の得られた粉末についてXRD測定した結果を、JCPDSカード38-0299記載の結果と対比したところ、置換正方晶系リチウムマンガ複合酸化物であることが確認された。

10 【0085】(2)電池の製造

実施例1の(2)で得られたMnサイトがCrで置換された層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物(Li_{1.01}Mn_{0.9}Cr_{0.1}O₄)の代わりに、上記で得られたMnサイトがCoで置換された正方晶系リチウムマンガ複合酸化物(Li_{1.05}Mn_{1.75}Co_{0.25}O₄)を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作成した。

【0086】

【表2】

表-2: 50℃における1Cでの100サイクル容量維持率

	正極物質(1)	正極物質(2)	サイクル維持率
実施例3	LiMn _{1.85} Al _{0.15} Li _{0.05} O ₄	Li _{2.05} Mn _{1.75} Ni _{0.25} O ₄	90%
実施例4	LiMn _{1.85} Al _{0.15} Li _{0.05} O ₄	Li _{2.05} Mn _{1.75} Co _{0.25} O ₄	88%
比較例2	LiMn _{1.85} Al _{0.15} Li _{0.05} O ₄	なし	76%

【0087】

※を抑制し、高温下での電池特性の優れたリチウム二次電

【発明の効果】本発明によれば、高温での性能低下(高 30 池用の材料及びリチウム二次電池を提供できる。

温条件下での充放電サイクル及び保存に伴う容量低下)※

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL06 AL12 AM03
AM04 AM05 AM07 DJ16 DJ17
HJ01 HJ02 HJ13
5H050 AA05 BA17 CA09 CB07 CB12
EA10 EA24 EA28 FA17 FA18
FA19 HA01 HA02 HA13